

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139804

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int. Cl. 6 識別記号

C01B 5/00

B01D 63/02

B01F 1/00

C02F 1/44

F I

C01B 5/00

B01D 63/02

B01F 1/00

C02F 1/44

Z

B

A

J

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-308466

(22) 出願日 平成9年(1997)11月11日

新規 建設的

新規 制御計が、いい

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 酒井 一成

千葉県四街道市鷹の台4-19-13

(72) 発明者 加藤 均

千葉県船橋市栄町1-9-1-1106

(72) 発明者 神戸 利夫

千葉県市原市ちはら台4-10-2-13-20
2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

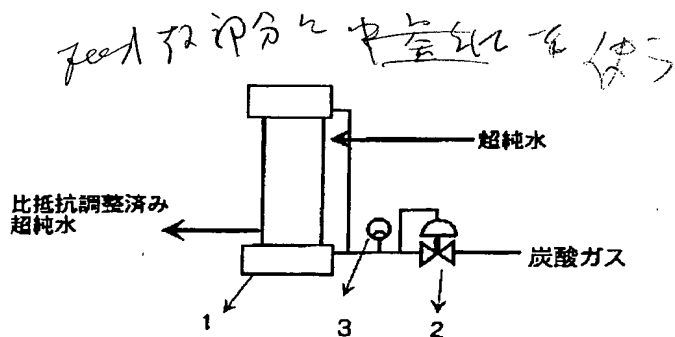
中空化

(54) 【発明の名称】 超純水の比抵抗調整装置及び調整方法

(57) 【要約】

【課題】 制御機構の不要な簡便かつコンパクトな超純水の比抵抗値を調整する装置及び方法を提供する。

【解決手段】 中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部灌流型モジュールであり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される炭酸ガスの圧力を一定に保持するための調圧弁とからなる超純水の比抵抗調整装置及び方法。



ガスを通した所に中空化

ガス透過する位の空が
あいてる。

下に流れる

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超純水の比抵抗を調整するために、中空糸膜モジュールを用いて超純水に炭酸ガスを供給し、所望の比抵抗値の超純水を製造する装置において、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部漙流型であり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される炭酸ガスの圧力を一定に保持するための調圧弁とからなる超純水の比抵抗調整装置。

【請求項 2】 変動する消費量に応じた量の比抵抗値調整済み超純水を製造する比抵抗調整方法において、中空糸膜モジュールを用いて超純水に炭酸ガスを供給し、中空糸膜モジュールとして、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部漙流型であり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールを用い、中空糸膜モジュールに供給する炭酸ガスの圧力を一定に保持することからなる超純水の比抵抗調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に半導体分野や液晶分野での洗浄用水に用いられる超純水の比抵抗を調整する装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体や液晶の製造工程において、超純水（比抵抗 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用してフォトマスク基板、シリコンウェハを洗浄する場合、ダイシングマシンにてウェハを切断する場合に、超純水の比抵抗が高いために静電気が発生し、そのために絶縁破壊を起こしたり、或いは微粒子の吸着などが生じることで、基板の製品歩留まりに著しく悪影響を及ぼす事が広く知られている。そこでこのような悪影響を解消するために、一般的には超純水流路にマグネシウムのメッシュを装着して超純水の比抵抗を低下させる方法が知られている。

【0003】 又、疎水性の多孔質中空糸膜モジュールを用いて超純水に炭酸ガスを溶解させ、解離平行により発生した炭酸イオンにより比抵抗を低下させる方法としては、超純水の比抵抗調整装置（特公平 5 - 2 1 8 4 1 号公報）、超純水の比抵抗調整方法及び装置（特開平 7 - 6 0 0 8 2 号公報）が提案されている。

【0004】 また、シリコンウェハの洗浄、ダイシング等の工程では、超純水の流量変動が激しく、流量が変

動しても比抵抗が変動しないことが要求される。極端な場合には、数秒単位での流量変動が起こる。超純水の流量が変動しても比抵抗を一定に制御する方法として、“超純水の科学”（半導体基盤技術研究会編、株式会社リアライズ社発行）に、炭酸ガス溶解後の比抵抗を測定し、炭酸ガス流量をフィードバック制御を行う方法（392 ページ）、超純水流量を測定し炭酸ガス流量をマスフローコントローラーによりフィードフォワード制御する方法（401 ページ）が記されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら特公平 5 - 2 1 8 4 1 号公報に記載の炭酸ガスの流量を制御する方法、“超純水の科学”に記載の方法の炭酸ガスの流量をフィードバック制御する方法では、短時間の流量変動には到底追従できない。また、“超純水の科学”に記載の方法の超純水流量の測定値から炭酸ガスの流量をフィードフォワード制御する方法では、高価なマイコン回路、高価なマスフローコントローラーを必要とし、その制御性も満足できるものではない。特開平 7 - 6 0 0 8 2 号公報には超純水流量が変動した際に比抵抗値を一定値に制御するという考えが含まれていない。また、炭酸ガス圧力を設定しただけでは超純水流量が変化した場合の比抵抗値の変動は避けられない。

【0006】 本発明の目的は、これらの問題点を全て解決し、制御機構の不要な簡便且つ、コンパクトな超純水の比抵抗値を調整する装置及び方法を提供するところにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は以下の通りである。

（1）超純水の比抵抗を調整するために、中空糸膜モジュールを用いて超純水に炭酸ガスを供給し、所望の比抵抗値の超純水を製造する装置において、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部漙流型であり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように、中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される炭酸ガスの圧力を一定に保持するための調圧弁とからなる超純水の比抵抗調整装置。

（2）変動する消費量に応じた量の比抵抗値調整済み超純水を製造する比抵抗調整方法において、中空糸膜モジュールを用いて超純水に炭酸ガスを供給し、中空糸膜モジュールとして、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部漙流型であり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot$

cmHg] となるように、中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールを用い、中空糸膜モジュールに供給する炭酸ガスの圧力を一定に保持することからなる超純水の比抵抗調整方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態及び最良の状態は、後記の実施例に具体的に示されるが、その典型例を示すと以下の通りである。

【0009】中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1を素材とした、炭酸ガス透過速度が 1.0×10^{-5} [cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$]、内径200 [μm]、外径250 [μm]の不均質中空糸膜を多数収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製の内容積200~700 ccのハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、中空糸膜外表面の表面積が0.5 [m^2]の図2に示される構造の外部灌流型のモジュールを用い、図1に示す装置に該モジュールを組み込む。

【0010】原水として25 [$^{\circ}\text{C}$]にて18.2 [$\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$]の比抵抗を持つ超純水を流量8 [$\text{リットル}/\text{min}$.]で流す場合、得られる超純水の比抵抗値が0.1 [$\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$]となるように炭酸ガス供給量を調整すると、炭酸ガスを圧力0.5 [$\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$]、流量280 [cm^3 (STP) / min]で供給するのが適当である。このときの炭酸ガスの総括透過速度は 2.4×10^{-5} [cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$]と成る。超純水流量を2~8 [$\text{リットル}/\text{min}$.]で変動させると、炭酸ガスの流量もそれに応じて変化し、その際得られる超純水の比抵抗値の変動幅は、 ± 0.02 [$\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$]以内に留まる。

【0011】所望の比抵抗値の超純水を所望の流量で任意に得るためには、原水供給流量を変え、炭酸ガスの圧力を調整して炭酸ガス流量を変更したり、更には膜の総表面積を変更したり、膜モジュール構造を変えて内部の流水状態を調整すること等の種々の調整を、本発明で特定される炭酸ガスの総括透過速度の所定範囲内で行うことによって達成することができる。

【0012】以下に本発明を更に詳細に述べる。図1は本発明に係わる装置の一例を示す。本発明は複雑な制御機構を持たない、簡便且つコンパクトな超純水への炭酸ガス付加装置及び付加方法を提案するものである。この炭酸ガス付加効率を高めるために当該装置の中に中空糸膜モジュールを配設させ、この膜を介して炭酸ガスを超純水中へ供給付加させる事を更なる提案としている。

【0013】本発明に使用する中空糸は、炭酸ガス透過速度の大きなものであれば素材及び構造及び形態等特に制限は無いが、膜素材は疎水性の高い素材が好ましい。例えばポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン等の各種フッ

素樹脂、ポリブテン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂等の素材が好適に挙げられる。また膜構造も、微多孔膜、均質膜、不均質膜、複合膜、ポリプロピレン微多孔膜等の層でウレタン等の薄膜をサンドイッチしたいわゆるサンドイッチ膜等いずれも使用できる。

【0014】中空糸膜の炭酸ガス透過速度は、 1×10^{-6} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)以上であることが好ましい。 1×10^{-6} (cm^3 (STP) / $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)未満であると中空糸膜を透過する炭酸ガスの透過速度が遅く、目標とする比抵抗値に到達しなかったり、超純水流量が変動した際に比抵抗値が変動する。また、炭酸ガス透過速度は大きい方が好ましいが、少なくともゲージ圧で0.1 kg/cm^2 以上で炭酸ガスを供給しても炭酸ガスが気泡とならない程度にとどめることが好ましい。炭酸ガスが気泡となると比抵抗値を一定に調整することが困難となる。

【0015】特にポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂を素材とする中空糸不均質膜は炭酸ガスの透過性に優れ且つ水蒸気バリアー性が高く最も好ましい。本不均質膜については、例えば特公平2-38250号公報、特公平2-54377号公報、特公平4-15014号公報、特公平4-50053号公報及び特開平6-210146号公報等に詳しく述べてある。

【0016】ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリフッ化ビニリデン系樹脂等のごとく素材のガス透過性が低く、従って炭酸ガスの溶解用途に適用するためには微多孔構造を取り、その多孔部分により炭酸ガスを透過させざるを得ないこれら膜と比較し、ポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂を素材とする本不均質膜は、素材自体気体透過性が十分高く、また緻密層部の膜厚が十分に薄く、膜表面全体が炭酸ガス透過に寄与する事ができ、結果として実質的な膜面積が大きくなり極めて好ましい。

【0017】また、このポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂からなる不均質膜は、高い気体透過性能を有しつつ膜壁を貫く連通細孔の孔径及びその開孔面積が極めて小さく、従ってPPやPEの微多孔膜に比べ水蒸気のバリアー性に極めて優れた性能を有する。

【0018】中空糸膜を配設するハウジングについては、上述の超純水への溶出無き事を考慮すれば、何ら材質は一切問わない。具体的に例示すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン1などのポリオレフィン系、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリサルホンなどのエンジニアリングプラスチック、或いは低溶出の為超純水の配管素材として使用されている、クリーン塩化ビニル系などが挙げられる。

【0019】中空糸膜モジュール構造としては、中空糸

膜を複数本収束しハウジング内に配設し、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを供給する外部灌流型であり、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された構造のものであればいかなる物でも良い。

【0020】総括透過速度は、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、所定の値の比抵抗値になるように中空糸の内側から外側に炭酸ガスを透過させる際の炭酸ガス流量をモジュール内の中空糸の膜面積、炭酸ガスの分圧で割ることにより求められる。即ち、中空糸膜モジュールにおける炭酸ガスの超純水への溶解の効率を現すものであり、炭酸ガスの中空糸膜の透過速度、中空糸外表面での炭酸ガスの超純水への溶解速度、超純水に溶解した炭酸ガスのモジュール内での拡散速度など総合したものである。

【0021】例えば膜面積 $5000 [\text{cm}^2]$ のモジュールに比抵抗値 $18 [\text{M}\Omega \cdot \text{cm}]$ の超純水を流し、炭酸ガスを圧力 $76 [\text{cmHg}]$ で $5 [\text{cm}^3 / \text{sec}]$ 供給することにより、比抵抗値が $0.1 [\text{M}\Omega \cdot \text{cm}]$ となる場合は、総括透過係数は、 $5 / (5000 \times 76) = 1.31 \times 10^{-5}$ となる。

【0022】図2、図3に代表的なモジュール構造を示す。超純水がモジュールに入り、出口から出て行くまでに、中空糸に有効に接触するようなモジュール構造では総括透過速度は大きくなり、中空糸に有効に接触することの無い超純水の比率が多いモジュール構造では総括透過速度が小さくなる。一般に図2の構造の方が図3の構造よりも総括透過速度が大きくなる。また、モジュール構造が同じでもモジュールの内容積に占める中空糸膜の容積が大きいほど総括透過速度が大きくなり、中空糸膜の容積が小さいほど総括透過速度が小さくなる傾向にある。

【0023】総括透過速度が $1 \times 10^{-4} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 以上であると、超純水流量が変動した際に、炭酸ガス圧力を一定にしても比抵抗値が変動する。また、炭酸ガス透過速度の大きな中空糸膜を用いた場合には、ゲージ圧 $0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 以下で供給しなければ適切な比抵抗値を得られない。その為には、炭酸ガスを他のガスで希釈した混合ガスを供給するか、真空排気しながら炭酸ガスを供給するというような複雑な操作が必要となり好ましくない。総括透過速度が $1 \times 10^{-7} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 以下であると炭酸ガスの透過量が不充分となり比抵抗値が目標値に到達しない。

【0024】炭酸ガス圧力調圧弁については、供給元側（一時側）のガス中コンタミネーションが中空糸膜に付着しない様、事前にフィルトレーションを行ってさえおけば、何ら構造、材質、型式を規定する必要はなく、半

導体や液晶分野で一般的に使用されているもので差し支えない。

【0025】例示すれば、プレッシャーレギュレーティングバルブ、ベローズプレッシャーバルブ、プレッシャーレギュレータ、バックプレッシャーバルブ等の圧力制御バルブ（レギュレータ）が挙げられる。

【0026】炭酸ガス圧力は、比抵抗値が設定値になるように圧力調整弁により調整する。

【0027】これ迄に各種文献などで炭酸ガスの超純水への溶解メカニズム、超純水へ炭酸ガスを直接溶解させる場合の炭酸ガス濃度と比抵抗値の関係は公知となっている。

【0028】従って超純水の比抵抗を調整する目的で、中空糸膜を介して超純水に所定量の炭酸ガスを付加する事は特公平5-21841、“超純水の科学”に記載のフィードフォワード法、フィードバック法などでも提案されてきた。しかしながら超純水量が瞬時に変動する場合、それに応答させ所定の比抵抗値に追従、制御させる事は実際には難しい。

【0029】即ち本発明の重点は、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に超純水を流し、中空糸膜の内側に炭酸ガスを給気する外部灌流型とすることであり、これによって中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中へ炭酸ガスを透過させ、その際の炭酸ガスの総括透過速度が 1×10^{-7} 以上 1×10^{-4} 以下 $[\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ となるように、中空糸膜が複数本収束された状態でハウジング内に配設された中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される炭酸ガスの圧力を一定に保持することにある。

【0030】炭酸ガスの圧力を一定に保持することのみで、超純水の流量が変動しても比抵抗値が一定となる理由は明確ではないが以下の様に推測している。即ち、中空糸膜の内側から中空糸膜外側の超純水中への炭酸ガスの総括透過速度が $1 \times 10^{-4} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ 以下であることから、ハウジング内を流れる超純水の大半は中空糸外表面に有効に接触しない。炭酸ガスは、中空糸外表面に接触する超純水に高濃度で溶解する。その濃度は炭酸ガスの圧力との平衡濃度となり、超純水流量が変動しても変化しない。従って、一定の炭酸ガス濃度とされた一部の超純水がモジュール内もしくはモジュールの下流において中空糸膜面に有効に接触しなかった超純水により一定比率で希釈されることとなり、中空糸膜モジュールに供給される超純水の総流量が変動しても、比抵抗値は変動しないと考えられる。

【0031】比抵抗値をどの程度にコントロールすればよいのかは、半導体或いは液晶分野でのデバイスの種類や使用する洗浄工程によって大きく変わる。近年の半導体や液晶分野でのウエハ洗浄工程、ダイシング工程では比抵抗値 $0.1 [\text{M}\Omega \cdot \text{cm}] \sim 1 [\text{M}\Omega \cdot \text{cm}]$ が特

に望まれている。設定したい比抵抗値の範囲によりハウジング内容積に占める中空糸膜の容積の割合、中空糸膜の膜面積、モジュールの容積、炭酸ガス圧力として適切なものを選択すれば良い。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例を具体的に説明をする。ただし、本発明はこれに限定され制約されるものではない。

【0033】超純水の比抵抗は市販の比抵抗測定器（T H O R N T O N 社製 200CR 及び、C O S 社製 C E - 480R）を用いて測定した。原水としては 25 [°C] にて 18.2 [MΩ・cm] の比抵抗を持つ超純水を用い、超純水の流量は 2~8 [リットル/min.] の間で変動させた。

【0034】炭酸ガス元には 7 [m³] の炭酸ガスポンプを用意し、二段式圧力調整器及びプレッシャーレギュレーティングバルブにて、膜モジュールへ給気すべき炭酸ガスの圧力を調整した。

【0035】（実施例 1）中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1 を素材とし、炭酸ガス透過速度が 10×10^{-5} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg]、内径 200 [μm]、外径 250 [μm] の不均質膜中空糸を、外表面の表面積が 0.5 [m²] となるように収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製の内容積 640 cc のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、図 2 の構造の外部灌流型のモジュール 1 を得た。

【0036】図 1 に当該中空糸膜モジュールを組み込んだ装置のフローを示す。超純水流量 8 [リットル/min.] において炭酸ガスを圧力 0.5 [kg/cm²・G] で供給することにより比抵抗値が 1 [MΩ・cm] となった。その際の炭酸ガス流量は 4 [cm³ (STP) / min] であった。炭酸ガスの総括透過速度は、 3.0×10^{-7} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg] となる。超純水流量を変動させた時のモジュール 1 による比抵抗値変化の結果を表 1 示す。また、炭酸ガス圧力を 1.0 [kg/cm²・G] とした場合の結果も表 1 に示す。

【0037】（実施例 2）中空糸膜モジュールとしてはポリプロピレンを素材とし、炭酸ガス透過速度が 500×10^{-5} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg]、内径 300 [μm]、外径 380 [μm] の糸を、中空糸膜外表面の表面積が 0.5 [m²] となるように収束させ、ポリプロピレン樹脂製の内容積 320 cc のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、図 2 の構造を持つ外部灌流型のモジュール 2 を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において炭酸ガスを圧力 0.5 [kg/cm²・G] で供給することにより比抵抗値が 0.1 [MΩ・cm] となった。その際の炭酸ガス流量は 280 [cm³ (STP) / min]

n] であった。炭酸ガスの総括透過速度は、 2.4×10^{-4} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg] となる。超純水流量を変動させた時のモジュール 2 による比抵抗値変化の結果を表 1 示す。

【0038】（実施例 3）中空糸膜としては実施例 1 と同一のものをを用いポリスルホン樹脂製の内容積 260 cc のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、中空糸膜外表面の表面積が 1.0 [m²] の図 2 の構造の外部灌流型のモジュール 3 を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において炭酸ガスを圧力 1 [kg/cm²・G] で供給することにより比抵抗値が 0.1 [MΩ・cm] となった。その際の炭酸ガス流量は 280 [cm³ (STP) / min] であった。炭酸ガスの総括透過速度は、 6.1×10^{-5} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg] となる。表 1 に超純水流量を変動させた時のモジュール 3 による比抵抗値変化の結果を示す。

【0039】（実施例 4）中空糸膜としては実施例 1 と同一のものをを用い、外表面の表面積が 1.0 [m²] となるように収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製の内容積 200 cc のハウジング内に糸の片端を樹脂で固めることにより、図 3 の構造の外部灌流型のモジュール 4 を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において炭酸ガスを圧力 0.5 [kg/cm²・G] で供給することにより比抵抗値が 1 [MΩ・cm] となった。その際の炭酸ガス流量は 4 [cm³ (STP) / min] であった。炭酸ガスの総括透過速度は、 1.75×10^{-7} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg] となる。超純水流量を変動させた時のモジュール 4 による比抵抗値変化の結果を表 1 示す。

【0040】（比較例 1）中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1 を素材とし、炭酸ガス透過速度が 10×10^{-5} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg]、内径 200 [μm]、外径 250 [μm] の不均質膜中空糸を、中空糸膜外表面の表面積が 0.5 [m²] となるように収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製の内容積 110 cc のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、図 2 の構造の外部灌流型のモジュール 5 を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において炭酸ガスを圧力 0.05 [kg/cm²・G] で供給することにより比抵抗値が 0.1 [MΩ・cm] となった。その際の炭酸ガス流量は 280 [cm³ (STP) / min] であった。炭酸ガスの総括透過速度は、 2.5×10^{-4} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg] となる。超純水流量を変動させた時のモジュール 5 による比抵抗値変化の結果を表 1 示す。

【0041】（比較例 2）中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1 を素材とし、炭酸ガス透過速度が 10×10^{-5} [cm³ (STP) / cm²・sec・cmHg]、内径 200 [μm]、外径 250 [μ

m] の不均質膜中空糸を、中空糸膜外表面の表面積が $0.1 \text{ [m}^2\text{]}$ となるように収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製の内容積 3200 cc のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、図2の構造の外部灌流型のモジュール6を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において比抵抗値を $0.5 \text{ [M}\Omega \cdot \text{cm]}$ となるように炭酸ガス圧力を調整しようとしたが、炭酸ガス圧力を $1.5 \text{ [kg/cm}^2 \cdot \text{G]}$ にしても比抵抗値が $2 \text{ [M}\Omega \cdot \text{cm]}$ に到達するのみで、中空糸膜表面から超純水中に気泡の混入が認められた。炭酸ガスの総括透過速度は、 $1 \times 10^{-8} \text{ [cm}^3 \text{ (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg]}$ 以下となる。

【0042】（比較例3）中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1を素材とし、炭酸ガス透

過速度が $10 \times 10^{-8} \text{ [cm}^3 \text{ (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg]}$ 、内径 $200 \text{ [}\mu\text{m]}$ 、外径 $250 \text{ [}\mu\text{m]}$ の不均質膜中空糸を、中空糸膜内表面の表面積が $0.1 \text{ [m}^2\text{]}$ となるように収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、内部灌流型のモジュール7を得た。超純水流量 8 [リットル/min.] において比抵抗値が $0.1 \text{ [M}\Omega \cdot \text{cm]}$ となるように炭酸ガス圧力を調整しようとしたが炭酸ガス圧力を $0.05 \text{ [kgf/cm}^2 \cdot \text{G]}$ にしても比抵抗値が $0.03 \text{ [M}\Omega \cdot \text{cm]}$ となつてしまった。

【0043】

【表1】

	炭酸ガス圧力 ($\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$)	超純水流量 (リットル/min)			
		2	4	6	8
		比抵抗値 ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)			
実施例1	0.5	0.8	0.9	1.0	1.0
	1.0	0.29	0.29	0.3	0.3
実施例2	0.5	0.09	0.1	0.1	0.1
実施例3	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例4	0.5	0.85	0.92	0.99	1.0
比較例1	0.05	0.03	0.04	0.06	0.1

【0044】

【発明の効果】本発明は以上の様なものであるから、比抵抗の高い超純水に気液接触用の中空糸膜を利用して炭酸ガスを付加溶解し、低められた比抵抗値に調整された超純水を製造するに際し、比抵抗調整済み超純水の消費側での消費量の急激な変動があっても、それに応じて一定範囲の比抵抗値を備えた超純水を安定供給しうる方法及び装置が、膜モジュールを外部灌流型とし、或る特定の数値範囲の炭酸ガスの総括透過速度を指標として簡単に算出できる、そのハウジング内で占める膜の総表面積と、炭酸ガス圧を設定し、それを調圧弁で単に一定に保つという単純な手段と、これに伴う極めて簡素化された部材の構成によって達成される。これによって高価な特別の制御機構を不要とし、取り扱いやすく信頼性の高い、コンパクトで低コストな装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による、比抵抗調整を目的とした超純水の比抵抗調整装置の一例を示す模式図である。

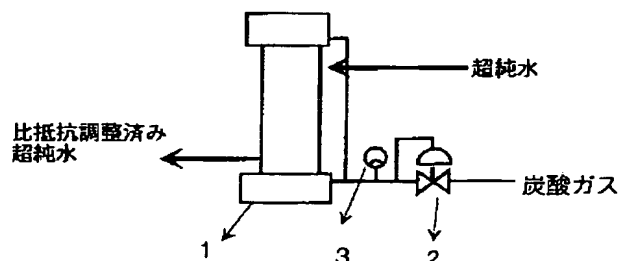
【図2】本発明による第1のタイプの中空糸膜モジュールの模式図である。

【図3】本発明による第2のタイプの中空糸膜モジュールの模式図である。

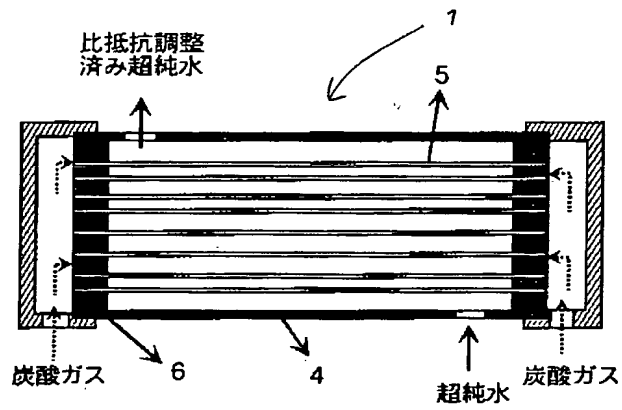
【符号の説明】

- 1 中空糸膜モジュール
- 2 炭酸ガス調圧弁
- 3 圧力計
- 4 ハウジング
- 5 中空糸
- 6 接着シール樹脂

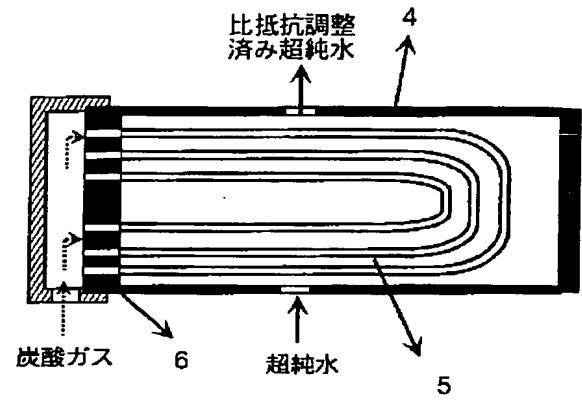
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 8

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 8 G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.